

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-133025

(43)Date of publication of application : 30.04.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

G03F 7/039

(21)Application number : 2002-294822

(71)Applicant : THINK LABORATORY CO LTD

(22)Date of filing : 08.10.2002

(72)Inventor : SATO TSUTOMU
MURATA ATSUSHI

(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photosensitive composition which has near IR wavelength region laser responsiveness to make responded portions soluble in a developing solution by exposure to and response with a laser of a near IR wavelength region, is extremely good in adhesion properties to a copper plating surface or copper alloy plating surface even at a lowered burning temperature, is well developed, and has high sensitivity.

SOLUTION: The positive photosensitive composition contains an alkali-soluble organic polymeric material having a phenolic hydroxyl group, a photothermal conversion dyestuff for absorbing the near IR rays of a light source for image exposure and for converting the rays to heat, and "Orgatix (R)".

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-133025

(P2004-133025A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int.Cl.⁷G03F 7/004
G03F 7/039

F I

G03F 7/004 501
G03F 7/004 505
G03F 7/039 501

テーマコード (参考)

2H025

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2002-294822 (P2002-294822)

(22) 出願日

平成14年10月8日 (2002.10.8)

(71) 出願人

000131625

株式会社シンク・ラボラトリー
千葉県柏市高田1201-11

(74) 代理人

100081248

弁理士 大沼 浩司

(72) 発明者

佐藤 勉

千葉県柏市高田1201-11 株式会社
シンク・ラボラトリー内

(72) 発明者

村田 敦志

千葉県柏市高田1201-11 株式会社
シンク・ラボラトリー内

Fターム(参考)

2H025 AA04 AA14 AB03 AC08 AD03
CB17 CB29 CB45 CB52 CC06
CC20 FA03 FA17

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 近赤外波長域のレーザーに露光感応して該感応部が現像液に可溶になる近赤外波長域レーザー感応性を有し、バーニング温度を低くしても銅メッキ面又は銅合金メッキ面に対する密着性が極めて良好であり現像が良好にできて高感度であるポジ型感光性組成物。

【解決手段】 フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質と、画像露光光源の近赤外線を吸収して熱に変換する光熱変換色素と、オルガチックスとを含有してなることを特徴とするポジ型感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質と、画像露光光源の近赤外線吸収して熱に変換する光熱変換色素と、前記アルカリ可溶性有機高分子物質に対して架橋剤又は架橋反応剤として機能するチタン有機化合物であるチタンアルコキシド、チタンアシレート、又はチタンキレートのいずれか一を含有してなることを特徴とするポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、近赤外波長域のレーザーに露光感応して該感応部が現像液に可溶になる近赤外波長域レーザー感応性を有するポジ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

グラビア印刷ロールの製版方法の一つとして、被製版ロールの硫酸銅メッキ面に感光膜を塗布形成しレーザーにより画像を焼き付けてから現像し食刻しレジスト剥離してクロムメッキする、いわゆるエッチング法が行なわれている。

従来のエッチング法では、被製版ロールにネガ型の感光膜を塗布し塗布膜を室温で乾固してネガ型感光膜とし、アルゴンイオンレーザーにより焼付けを行なっており、ポジ型感光膜を形成して近赤外波長域のレーザーにより焼付けすることは行なわれていない。

高出力の半導体レーザーやYAGレーザー等を用いる高解像度のレーザー感光ダイレクト製版システムは、実用されておらず、アルゴンイオンレーザーを用いる場合に比べて、装置の小型化、製版作業時の環境光等の面から、その実現が強く望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

アルゴンイオンレーザーと近赤外波長域のレーザーのビーム径が同じ大きさであるならば、レーザーの解像度は、ネガ型よりもポジ型の方が高解像度になる。又、ポジ型感光性組成物の感光膜を近赤外波長域のレーザーでポジ画像を焼き付ける方が、ネガ型感光性組成物の感光膜をアルゴンイオンレーザーでネガ画像を焼き付けるよりもパターンの切れが良い。これは、ポジ型感光性組成物とネガ型感光性組成物との組成の相違によるパターンの切れの差と考えられる。

カナダのクレオサイテックス社の高出力半導体レーザーヘッドは、近赤外波長域のレーザーを放射するもので、オフセット印刷機に搭載されポジ型感光性組成物への照射が行なわれ良好な現像が行なわれ世界的に実用されている。

【0004】

そこで、グラビア印刷ロールの製版方法の一つとしてのエッチング法について、被製版ロールの硫酸銅メッキ面にポジ型感光性組成物の感光膜を塗布形成し、クレオサイテックス社の高出力半導体レーザーヘッドを搭載した露光装置により近赤外波長域のレーザーを照射してポジ画像を焼き付けてから現像し食刻しレジスト剥離してクロムメッキする改良をテストしたところ、満足な版が一つも得られず、問題点があることが分かった。

この場合、ポジ型感光性組成物としては、オフセット印刷に実用されている特開平11-231515のポジ型感光性組成物の組成成分であるノボラック樹脂とシアニン色素を配合したポジ型感光性組成物の原液を作り、この原液をグラビア版用の被製版ロールに塗布してバーニング処理を行なってポジ型感光膜を形成した。

【0005】

先ず、ポジ型感光性組成物を塗布し膜面温度が60℃になるようにバーニング処理を行なってロールへの密着を図り感光膜を形成しレーザー露光して現像したところ感光膜の密着不良による露光不能で現像が不良となった。種々、テストした結果、膜面温度が130℃になるようにバーニング処理を行なっても不良となった。

そこで、密着剤としてシランカップリング剤（γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシ

10

20

30

40

50

ラン)を入れて初めて感光膜の密着が良好になり、露光・現像がやや良好に行なえるようになった。

なお、シランカップリング剤については、以下の種類がある。

ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(β メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-B(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-B(アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシランをブレンドしてみたが膜に対して密着が最良とは言えず露光・現像がやや良好の域を越えなかった。又、膜面のバーニング温度を80℃から100℃より下げられなかった。次いで、密着剤としてシランカップリング剤に変えて硬化促進剤であるイミダゾールを入れて見たが、シランカップリング剤の場合と特に変わりはなく、膜面のバーニング温度もシランカップリング剤の場合と同じであった。

10

20

イミダゾールについては、特開平9-015857に記載されているほか、四国化成工業株式会社のイミダゾールとして、2E4MZ、1B2MZ、1M2EZ、1B2PZ、2MZ、2PZ、C11Z、C17Z、2P4MZ、2E4MZ-CN、C11Z-CN、2PZ-CN、2PZ-CNS、2MZ-A、2E4MZ-A、C11Z-A、2MA-OK、2PZ-OK、2PHZ、2P4MHZ、TBZ、2MZL-F、2PZL、SFZ、VT、MAVTがある。なお、一部重複している可能性が有る。

【0006】

膜面温度を高温でバーニング処理を行なう必要があるのは、ポジ型感光性組成物の銅メッキ面又は銅合金メッキ面に対する密着性が乏しいことに起因して造膜されない状態が生じているからである。

又、オフセット印刷版ではバーニングを行なわなくても良好な感光膜が形成されるのに、グラビア版用の被製版ロールへの感光膜の形成には膜面温度を高温でバーニング処理を行なう必要があるのは、オフセット印刷版では感光膜を形成する基材が薄いアルミニウム板で密着性が良いのに対して、グラビア版用の被製版ロールでは硫酸銅メッキ面であり密着性が極めて悪いことに起因しており、膜面温度を80℃～130℃にすることによりフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質の水素結合が強まって密着性が高めることにある。

30

【0007】

しかしながら、グラビア版用の被製版ロールは、ロール基材がアルミニウムのものと鉄製のものとがあり、その上、ロール径が相違しているとともにロール径が相違すると肉厚が全て異なってくるので、比熱容量の相違によりヒーターで同じ時間だけ加熱しても熱がロール基材へ伝わり膜面温度が常に130℃に加熱されるものではなく様々に異なった温度に加熱されるバラツキが生じるので、温度を下げて比熱容量の問題を無くすることが重要である。

膜面温度を130℃にすると、バーニングとその後の冷却に100分以上の時間を要し、多量の熱エネルギーを必要とし、ランニングコストが高くつき、これでは実用性に乏しいことが分かった。

40

又、膜面温度を130℃にすると、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質の水素結合が強まって現像しにくくなるとともに、シアニン色素に変性を来して感度低下する。

【0008】

そこで、ポジ型感光性組成物の原液を4種類作って、各原液に対して各種密着剤を添加し、室温25℃にて硫酸銅メッキロールに感光膜を形成し現像するテストを行なったところ、特に、オルガチックス(商品名)というチタンアルコキシド、チタンアシレート、又はチタンキレートのいずれか一のチタン有機化合物を含有したポジ型感光性組成物にあつて

50

は、バーニング温度を46℃に大きく下げても良好に成膜できて、それより僅かに高い52℃でのバーニングでは完璧に成膜できて、バーニング温度が低いため感度が良好に維持され現像が極めて良好に行なえたことを確認して本願発明を完成するに至った。

【0009】

本願発明は、近赤外波長域のレーザーに露光感応して該感応部が現像液に可溶になる近赤外波長域レーザー感応性を有し、バーニング温度を低くしても銅メッキ面又は銅合金メッキ面に対する低温での密着性が極めて良好で高感度になり現像が良好にできるポジ型感光性組成物を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質と、画像露光光源の近赤外線吸収して熱に変換する光熱変換色素と、前記アルカリ可溶性有機高分子物質に対して架橋剤又は架橋反応剤として機能するチタン有機化合物であるチタンアルコキシド、チタンアシレート、又はチタンキレートのいずれか一を含有してなることを特徴とするポジ型感光性組成物である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本願発明は、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、フェノール性水酸基を有するアクリル酸誘導体の共重合体等の少なくとも1種類のフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質と、波長域650～1300nmの近赤外線領域の一部又は全部に吸収帯を有し近赤外線を吸収して熱に変換する有機又は無機の顔料や染料、有機色素、金属、金属酸化物、金属炭化物、金属硼化物等の光熱変換色素と、前記アルカリ可溶性有機高分子物質に対して架橋剤又は架橋反応剤として機能するチタン有機化合物であるチタンアルコキシド、チタンアシレート、又はチタンキレートのいずれか一を含有してなることを特徴とするポジ型感光性組成物である。

アルカリ可溶性有機高分子物質のポジ型感光性組成物における含有割合は、2～98重量%であるのが好ましく、30～90重量%であるのが更に好ましい。光熱変換色素のポジ型感光性組成物における含有割合は、2～60重量%であるのが好ましく、3～50重量%であるのが更に好ましい。

ポジ型感光性組成物におけるチタン有機化合物であるチタンアルコキシド、チタンアシレート、又はチタンキレートのいずれか一の含有割合は、1～2重量%であるのが好ましい。

本願発明のポジ型感光性組成物は、通常、前記各成分をセロソルブ系溶媒、プロピレングリコール系溶媒等の溶媒に溶解した溶液として支持体表面であるグラビア印刷用の被製版ロールの銅メッキ面又は硫酸銅メッキ面に塗布した後、ヒーターで加熱・乾燥することにより、支持体表面に感光性組成物層が形成されたポジ型感光膜とされる。溶媒の使用割合は、感光性組成物の総量に対して、通常、重量比で1～20倍程度の範囲である。

塗布方法として、キスコート、ディップ塗布、回転塗布、ロール塗布、ワイヤーバー塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、及びカーテン塗布等を用いることができる。塗布量は1～6μmの範囲とすることが好ましい。

その他、現像促進剤として、ジカルボン酸又はアミン類又はグリコール類を微量添加することが好ましい。又、溶解抑止剤が含有されていてもよい。さらに、塗布性改良剤、感度改良剤、感脂化剤等が含有されていてもよい。

【0012】

フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質は、レジスト形成の主成分であり、銅メッキ面又は硫酸銅メッキ面に対して低い密着性を有するバインダー樹脂であり、熱により分子の主鎖又は側鎖の部分が切断されてアルカリ可溶性が一層高まる低分子になり、一部はアブレーションする。

フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質としては、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、フェノール性水酸基を有するアクリル酸誘導

10

20

30

40

50

体の共重合体等、特開平11-231515に記載されているフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質をそっくり適用することができ、特に、ノボラック樹脂、又はポリビニルフェノール樹脂が好ましい。

ノボラック樹脂は、フェノール類の少なくとも1種を、酸性触媒下でアルデヒド類、又は、ケトン類の少なくとも1種と重縮合させた樹脂である。特に、m-クレゾールとp-クレゾールと2,5-キシレノールと3,5-キシレノールとレゾルシノールとの混合フェノール類、又は、フェノールとm-クレゾールとp-クレゾールとの混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体であって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量(MW)が、1,500~10,000であるものが好ましい。

レゾール樹脂は、ノボラック樹脂の重縮合における酸触媒に代えてアルカリ触媒を用いる以外は同様にして重縮合させた樹脂である。

ポリビニルフェノール樹脂は、例えば、ヒドロキシスチレン類の単独または2種以上を、ラジカル重合開始剤又はカチオン重合開始剤の存在下で重合させた樹脂である。ベンゼン環に炭素数1~4のアルキル基を置換基として有するヒドロキシスチレン類の重合体や無置換のベンゼン環のヒドロキシスチレン類の重合体が好ましい。

【0013】

光熱変換色素は、650~1300nmの近赤外波長領域の一部又は全部に吸収帯を有し、該近赤外波長領域のレーザ光を吸収して熱分解する特性を有し、前記のフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質の分子の熱切断によるアルカリ可溶性の低分子化・アブレーションに関与する。

光熱変換色素は、波長域650~1300nmの近赤外線領域の一部又は全部に吸収帯を有する有機又は無機の顔料や染料、有機色素、金属、金属酸化物、金属炭化物、金属硼化物等、特開平11-231515に記載されている光熱変換色素をそっくり適用することができ、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子等を含む複素環等がポリメチン(—CH=)nで結合された、広義の所謂シアニン系色素が代表的なものとして挙げられ、具体的には、例えば、キノリン系(所謂、シアニン系)、インドール系(所謂、インドシアニン系)、ベンゾチアゾール系(所謂、チオシアニン系)、イミノシクロヘキサジエン系(所謂、ポリメチン系)、ピリリウム系、チアピリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系等が挙げられ、中で、キノリン系、インドール系、ベンゾチアゾール系、イミノシクロヘキサジエン系、ピリリウム系、又はチアピリリウム系が好ましい。

【0014】

チタン有機化合物であるチタンアルコキシド、チタンアシレート、又はチタンキレートは、松本工業製薬株式会社のオルガチックスという製品である。

具体的には、チタンアルコキシドには、

(1) オルガチックスTA-10(商品名)・・・テトライソプロピルチタネート(化学略名)・・・Ti(OC₃H₇)₄(構造式)

(2) オルガチックスTA-25(商品名)・・・テトラノルマルブチルチタネート(化学略名)・・・Ti(OC₄H₉)₄(構造式)

(3) オルガチックスTA-22(商品名)・・・ブチルチタネートダイマー(化学略名)・・・(C₄H₉O)₃Ti—O—Ti(OC₄H₉)₃(構造式)

(4) オルガチックスTA-30(商品名)・・・テトラ(2エチルヘキシル)チタネート(化学略名)・・・Ti(OC₈H₁₇)₄(構造式)

(5) オルガチックスTA-70(商品名)・・・テトラメチルチタネート(化学略名)・・・Ti(OC₂H₅)₄(構造式)

がある。

又、チタンアシレートには、

(1) オルガチックスTPHS(商品名)・・・ポリヒドロキシチタンステアレート(化学略名)・・・Ti(OCOC₁₇H₃₄)_n(構造式)

がある。

10

20

30

40

50

又、チタンキレートには、

(1) オルガチックスTC-100 (商品名)・・・チタンアセチルアセトナート (化学略名)・・・(C₃H₇O)₂Ti-(C₅H₇O₂)₂ (構造式)

(2) オルガチックスTC-401 (商品名)・・・チタンテトラアセチルアセトナート (化学略名)・・・(Ti(C₅H₇O₂)₄) (構造式)

(3) オルガチックスTC-140 (商品名)・・・ポリチタンアセチルアセトナート (化学略名)・・・(Ti(C₅H₇O₂)₂-O)_n (構造式)

(4) オルガチックスTC-200 (商品名)・・・チタンオクチレンゴリコレート (化学略名)・・・(C₈H₁₇O)₂Ti-(C₈H₁₇O₂)₂ (構造式)

(5) オルガチックスTC-750 (商品名)・・・チタンエチルアセトアセテート (化学略名)・・・(C₃H₇O)₂Ti-(C₆H₉O₃)₂ (構造式) 10

(6) オルガチックスTC-310 (商品名)・・・チタンラクテート (化学略名)・・・(OH)₂Ti(C₃H₅O₃)₂ (構造式)

(7) オルガチックスTC-400 (商品名)・・・チタントリエタノールアミネート (化学略名)・・・(C₃H₇O)₂Ti-(C₆H₁₄O₃N)₂ (構造式)

がある。

上記のオルガチックスは、いずれも、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質がバインダー樹脂であるが銅メッキ面又は硫酸銅メッキ面に対して極めて密着性が小さいので、これを補足している。

オルガチックスは、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、チオ基、不飽和基を含有するポリマーに対して、架橋剤又は架橋反応触媒として機能して硬化の促進、ポリマーの耐熱性、耐溶剤性、密着性の改良に優れた効果を発揮する。 20

図1は、オルガチックスの密着機能を示す。

【0015】

溶解抑止剤は、ラクトン骨格を有する酸発色性色素が好ましく、露光部と非露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の差を増大させる目的で、アルカリ可溶性有機高分子物質と水素結合を形成して該高分子物質の溶解性を低下させる機能を有し、かつ、近赤外領域の光を殆ど吸収せず、近赤外領域の光で分解されない機能を有する。

その他の溶解抑止剤としては、スルホン酸エステル、燐酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、芳香族ジスルホン、カルボン酸無水物、芳香族ケトン、芳香族アルデヒド、芳香族アミン、芳香族エーテル等、チオラクトン骨格、N,N-ジアリールアミド骨格、ジアリールメチルイミノ骨格を有する酸発色性色素、スルホラクトン骨格を有する塩基発色性色素、非イオン性界面活性剤等があり、使用できる。 30

溶解抑止剤のポジ型感光性組成物における含有割合は、0～20重量%であるのが好ましい。

【0016】

溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はなく、セロソルブ系溶媒、プロピレングリコール系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、高極性溶媒を使用できる。

セロソルブ系溶媒には、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等がある。 40

プロピレングリコール系溶媒には、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等がある。

エステル系溶媒には、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチルー2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等がある。

アルコール系溶媒には、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリ 50

ルアルコール等がある。

高極性溶媒には、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等がある。

その他、酢酸、あるいはこれらの混合溶媒、更にはこれらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。

【0017】ポジ型感光性組成物層を画像露光する光源としては、650～1300nmの近赤外レーザー光線を発生する半導体レーザーやYAGレーザーが好ましい。他に、ルビーレーザー、LED等の固体レーザーを用いることが出来る。

レーザー光源の光強度としては、 $2.0 \times 10^6 \text{ mJ/s} \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることが好ましく、 $1.0 \times 10^7 \text{ mJ/s} \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることが特に好ましい。

10

【0018】

本願発明のポジ型感光性組成物を用いて形成した感光膜に対して用いる現像液としては、無機アルカリ、Na、Kの塩、又は有機アルカリ、TMAH、又はコリン等、無機又は有機のアルカリからなる現像剤が好ましい。

【0019】

現像は、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等により、通常、15～45℃程度の温度で行なう。

【0020】

【表1】

	ポジ型感光性組成物の原液の種類	密着補助剤と含有割合	現像促進剤固形分割合	バーニング温度	密着性
比較例 1	原液 A	なし	なし	130℃	不良
比較例 2	原液 B	なし	なし	130℃	不良
比較例 3	原液 C	なし	なし	130℃	不良
比較例 4	原液 D	なし	なし	130℃	不良
比較例 5	原液 A	シランカップリング 1%	なし	100℃ 130℃	やや良
比較例 6	原液 A	シランカップリング 2%	ジカルボン酸 0.36 g	100℃ 130℃	良
比較例 7	原液 B	シランカップリング 2%	ジカルボン酸 0.36 g	100℃ 130℃	良
比較例 8	原液 C	シランカップリング 2%	ジカルボン酸 0.36 g	100℃ 130℃	良
比較例 9	原液 D	シランカップリング 2%	ジカルボン酸 0.36 g	100℃ 130℃	良
比較例 10	原液 A	シランカップリング 2%	ジカルボン酸 0.36 g	80℃ 130℃	良
比較例 11	原液 A	シランカップリング 2%	アミン 0.36 g	80℃ 130℃	良
実施例 1	原液 A	オルガチックス TA-10 1%	なし	46℃	優良
実施例 2	原液 A	オルガチックス TA-25 1%	なし	46℃	優良
実施例 3	原液 A	オルガチックス TA-22 1%	なし	46℃	優良
実施例 4	原液 A	オルガチックス T P H S 1%	なし	46℃	優良
実施例 5	原液 A	オルガチックス TA-100 1%	なし	46℃	優良
実施例 6	原液 B	オルガチックス TA-10 1%	なし	46℃	優良
実施例 7	原液 B	オルガチックス TA-25 1%	なし	46℃	優良
実施例 8	原液 B	オルガチックス TA-100 1%	なし	46℃	優良
実施例 9	原液 C	オルガチックス TA-10 1%	なし	46℃	優良
実施例 10	原液 C	オルガチックス TA-25 1%	なし	46℃	優良
実施例 11	原液 C	オルガチックス TA-100 1%	なし	46℃	優良
実施例 12	原液 D	オルガチックス TA-10 1%	なし	46℃	優良
実施例 13	原液 D	オルガチックス TA-25 1%	なし	46℃	優良
実施例 14	原液 D	オルガチックス TA-100 1%	なし	46℃	優良

備考
 原液 A は、ノボラック樹脂とシアニン色素をメチルエチルケトンに溶かしたもの
 原液 B は、ノボラック樹脂とフタロシアニン色素をメチルエチルケトンに溶かしたもの
 原液 C は、レゾール樹脂とシアニン色素をメチルエチルケトンに溶かしたもの
 原液 D は、ポリビニルフェノール樹脂とシアニン色素をメチルエチルケトンに溶かしたもの
 シランカップリングは、化学名：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
 構造式： $\text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$

I P A は、イソプロピルアルコール 2 M B I は、2-メルカプトベンゾイミダゾール
 P M は、プロピレングリコールモノメチルエーテル

【 0 0 2 1 】

【 実施例 】

表 1 中に示すように、ポジ型感光性組成物の原液を以下の 4 種類作った。

(a) 原液 A ・ ・ ・ ノボラック樹脂と波長域 650 ~ 1300 nm の近赤外線領域の一部又は全部に吸収帯を有しレーザ光を吸収して熱分解する光ディスク用色素からなるもの

このノボラック樹脂は、m-クレゾールと p-クレゾールと 2, 5-キシレノールと 3, 50

5-キシレノールとレゾルシノールとの混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体を使用した。

(b) 原液B・・・レゾール樹脂と上記光ディスク用色素からなる原液、

(c) 原液C・・・ポリビニルフェノール樹脂と上記光ディスク用色素からなる原液、

(d) 原液D・・・フェノール性水酸基を有するアクリル酸誘導体の共重合体と上記光ディスク用色素からなる原液、

そして、溶剤のMEKに溶解してグラビア印刷用の被製版ロールの硫酸銅メッキ面に塗布してバーニングして感光膜を形成した(室温25℃)。表中の実施例1から7は、46℃のバーニングで光沢が良好であり固い感光膜となった。近赤外線で露光して現像したところ、極めて良好なパターンが切れた。なお、表中に記載していないが、52℃でバーニングしたときは光沢が最良であり現像が完璧に行なえる固い感光膜となった。

表中の比較例1から4は、バーニング温度を130℃にしても硫酸銅メッキ面に対する密着性が極めて小さく造膜されず、近赤外線で露光して現像したところ、パターンが全く切れず、全面的にボロボロと剥離した。

表中の比較例5から9は、バーニング温度を100℃～130℃にすることで光沢が良好であり固い感光膜となり、パターンが概ね良好にきれた。

表中の比較例10と11は、バーニング温度を80℃～100℃に下げて光沢が良好であり固い感光膜となり、パターンが概ね良好にきれた。

【0022】

【発明の効果】

本願発明によれば、近赤外波長域のレーザーに露光感応して該感応部が現像液に可溶になる近赤外波長域レーザー感応性を有し、バーニング温度を低くしても銅メッキ面又は銅合金メッキ面に対する低温での密着性が極めて良好であるため高感度になり現像が良好にできるポジ型感光性組成物を提供することができる。本願発明は、グラビア印刷用の被製版ロールの硫酸銅メッキ面にポジ型感光膜を形成するのに好ましいが、これに限定されるものではなく、アルミニウム、亜鉛、銅等の金属板、アルミニウム、亜鉛、銅、鉄、クロム、ニッケル等をメッキ又は蒸着した金属板、樹脂を塗布した紙、アルミニウム等の金属箔を貼着した紙、プラスチックフィルム、親水化処理したプラスチックフィルム、及びガラス板等に適用しても低温での密着性が良好であり、高感度が得られ、従って、感光性平版印刷版、簡易校正印刷用プルーフ、配線板やグラビア用銅エッチングレジスト、フラットディスプレイ製造に用いられるカラーフィルター用レジスト、LSI製造用フォトレジスト等に好適に使用できる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)